

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-162438

(43)Date of publication of application : 19.06.1998

(51)Int.Cl.

G11B 7/24
G11B 7/26
// A01N 43/80
A01N 47/34
A01N 47/38

(21)Application number : 08-322768

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 03.12.1996

(72)Inventor : MATSUISHI FUJIO
TAKIZAWA TOSHIBUMI
MAEDA SHUICHI

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form certain characters and patterns with sharp colors by forming a protective layer or a print accepting layer containing hydrophilic and water-insoluble particles and by controlling the Mohs' hardness, surface arithmetic average roughness and chromaticity of the surface to each specified range.

SOLUTION: The optical recording medium consists of a transparent substrate and at least a light-absorbing layer, a light-reflecting layer and a protective layer and/or a print-accepting layer successively formed on the substrate. The protective layer or print accepting layer has such properties that (a) the layer contains particles which are hydrophilic and water-insoluble and have 3 Mohs' hardness, (b) the arithmetic average roughness Ra of the layer is 0.3 to 2.0 μ m, and (c) the chromaticity of the surface in the Lab space is +5 to -5 for the b value. As for the material to form the light-absorbing layer, preferably an org. dye is used. For example, cyanine dyes, squarylium dyes, chloconium dyes, etc., are used. As for the light-reflecting layer, metals such as silver, platinum and aluminum are preferably used from the viewpoint of surface whiteness.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.12.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-162438

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
G 1 1 B 7/24	5 7 1	G 1 1 B 7/24 5 7 1 A
7/26	5 3 1	7/26 5 3 1
// A 0 1 N 43/80	1 0 2	A 0 1 N 43/80 1 0 2
47/34		47/34 D
47/38		47/38 C

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-322768	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)12月3日	(72) 発明者	松石 藤夫 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(72) 発明者	滝澤 俊文 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(72) 発明者	前田 修一 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 光記録媒体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 表面に印刷したときに、色彩鮮明で、色滲みのない、表面に印刷可能な光記録媒体を提供する。

【解決手段】 透明基板上に、少なくとも光吸収層、光反射層、さらに保護層および／または印刷受容層を順次積層した光記録媒体において、該保護層または印刷受容層が、

a) 親水性かつ非水溶性であって、モース硬度が3以下の粒子を含有し、

b) 表面の算術平均粗度 R a が 0.3 ~ 2.0 μm であり、

c) 表面の色度が L a b 空間において、b 値が +5 ~ -5 であることを特徴とする光記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基板上に、少なくとも光吸収層、光反射層、さらに保護層および／または印刷受容層を順次積層した光記録媒体において、該保護層または印刷受容層が、

a) 親水性かつ非水溶性であって、モース硬度が 3 以下の粒子を含有し、

b) 表面の算術平均粗度 R_a が $0.3 \sim 2.0 \mu m$ であり、

c) 表面の色度が $L a b$ 空間において、 b 値が $+5 \sim -5$ である、ことを特徴とする光記録媒体。

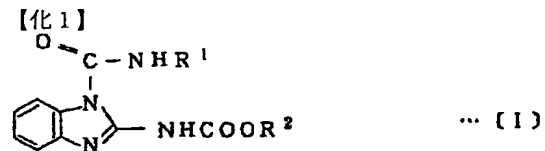
【請求項 2】 上記の親水性かつ非水溶性の粒子が、最大粒子の粒径が $100 \mu m$ 以下で、かつ、該粒子の含有量が保護層または印刷受容層の $10 \sim 70$ 重量%である請求項 1 に記載の光記録媒体。

【請求項 3】 上記の親水性かつ非水溶性の粒子が、絹糸を粉碎して微粉化したものである請求項 1 ないし 2 のいずれか 1 項に記載の光記録媒体。

【請求項 4】 光反射層が銀または銀を主とする合金からなる請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の光記録媒体。

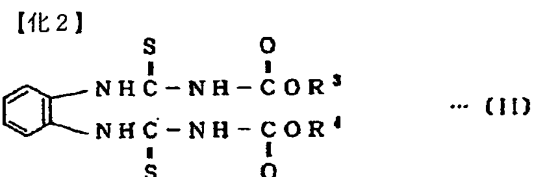
【請求項 5】 上記の親水性かつ非水溶性の粒子を含む保護層または印刷受容層に防かび剤が含有している請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の光記録媒体。

【請求項 6】 防かび剤が下記一般式 [I] で表されるベンズイミダゾール系化合物である請求項 5 に記載の光記録媒体。



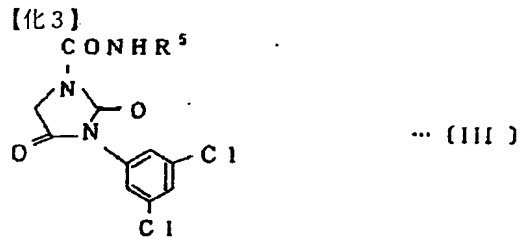
(式中、 R^1 は置換基を有していてもよい炭素数 1～4 のアルキル基、 R^2 は炭素数 1～4 の直鎖状または分岐状のアルキル基を示す。)

【請求項 7】 防かび剤が下記一般式 [II] で表されるチオファネート系化合物である請求項 5 に記載の光記録媒体。



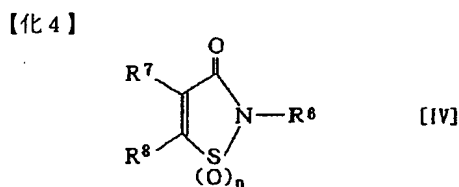
(式中、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に炭素数 1～4 の直鎖状または分岐状のアルキル基を示す。)

【請求項 8】 防かび剤が下記一般式 [III] で表されるジオキソイミダゾリジン系化合物である請求項 5 に記載の光記録媒体。



(式中、 R^5 は炭素数 1～4 の直鎖状または分岐状のアルキル基を示す。)

【請求項 9】 防かび剤が下記一般式 [IV] で表されるイソチアゾロン系化合物である請求項 5 に記載の光記録媒体。



(式中、 R^6 は水素原子、置換されていてもよい $C_{1 \sim 18}$ のアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよい多環炭素環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、置換されていてもよいスルホニルアミノカルボニル基を示し、 R^7 は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、直鎖状ないし分岐状の $C_{1 \sim 4}$ のアルキル基を示し、 R^8 は水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキルチオ基、置換されていてもよいヘテロ環チオ基、置換されていてもよいアリールチオ基、置換されていてもよいアルキルカルボニル基、置換されていてもよいアリールカルボニル基、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、置換されていてもよいアリールオキシカルボニル基を示す。 R^7 、 R^8 は環化して 5～7 員環の炭素環を示してもよい。 n は 0～2 の整数を示す。) で表わされるイソチアゾロン系化合物を含有するものである光学記録媒体。

【請求項 10】 防かび剤が保護層または印刷受容層に 0.01 重量%以上含有してなる請求項 5 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の光記録媒体。

【請求項 11】 透明基板上に、少なくとも光吸収層、光反射層、保護層および／または印刷受容層を順次形成させる光記録媒体の製造方法において、上記保護層または印刷受容層を、以下の各成分、

イ) アクリル系アクリレートオリゴマーを含む樹脂オリゴマー成分、

ロ) 樹脂モノマー成分、

ハ) 絹糸を粉碎して微粉化した粒子

ニ) 光重合開始剤

の混合物を塗布後、光重合させることにより形成させることを特徴とする光記録媒体の製造方法。

【請求項12】 透明基板上に、少なくとも光吸収層、光反射層、保護層および／または印刷受容層を順次形成させる光記録媒体の製造方法において、上記保護層または印刷受容層を、以下の各成分、

イ) アクリル系アクリレートオリゴマーを含む樹脂オリゴマー成分、

ロ) 樹脂モノマー成分、

ハ) 絹糸を粉碎して微粉化した粒子

ニ) 光重合開始剤

ホ) 防かび剤

の混合物を塗布後、光重合させることにより形成させることを特徴とする光記録媒体の製造方法。

【請求項13】 上記樹脂オリゴマーがウレタン系オリゴマー、エステル系オリゴマー、エーテル系オリゴマーからなる群から選ばれたいずれか1種以上のオリゴマーを含む請求項11または12に記載の光記録媒体の製造方法。

【請求項14】 透明基板上に、少なくとも光吸収層、光反射層、保護層および／または印刷受容層を順次形成させる光記録媒体の製造方法において、上記保護層または印刷受容層を、樹脂を溶剤に溶かし、かつ絹糸を粉碎して微粉化した粒子を懸濁させた懸濁樹脂溶液を塗布後、乾燥させることにより形成させることを特徴とする光記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は表面印刷性が良好で、かつ印刷表面の白度が高く、色彩鮮明性に優れた光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 光記録媒体、通称光ディスクは従来の記録媒体と比べて記録容量が大きく、ランダムアクセスも可能なことから、オーディオソフト、コンピュータソフト、ゲームソフト、電子出版用などの再生専用の媒体として広く用いられている。また、近年種々の記録原理に基づいた有機記録層や無機記録層を備えた追記型の記録可能光ディスクが開発され、一部は実用化に至っている。その中のひとつに記録可能コンパクトディスク(CD-WO)があり、追記記録が可能であると共に、再生専用コンパクトディスクと同等の反射率を示すため、記録後に再生専用コンパクトディスクプレイヤー、ドライブで再生可能であるという特徴を持つ。

【0003】 最近ではこの記録可能コンパクトディスクは個人ユーザーにも広く流通し、アマチュア演奏家による自作CD作成や、コンピューターユーザーによる自作CD-ROM作成などに使われるようになってい

理、あるいは頒布する際には、ディスクの表面に記録内容のインデックスやその他のデザインを表示する必要が生じる。しかし、すでに実用化・市販されている記録可能コンパクトディスクの最外層である保護層には、何も記載されていないか、または紫外線硬化インクや油性インクによって共通の文字や図柄が印刷されているだけであり、保護層表面も印刷面も、これにインク等で表示を行うには不向きであり、ユーザーが後からインデックス等を印刷する上で、インクジェットプリンターのような簡便な装置を使用する事が出来ず、個人的に任意の情報を自由に印刷するのは困難である。

【0004】 このため一般に油性のフェルトペン等を用いて保護層の表面に書き込む方法が取られる。しかし、これでは1枚ずつ手で書き込まねばならず面倒な上、描いたパターンや描画品質にバラツキが出て光記録媒体の外観を損なうという問題がある。また、ラベル等を貼るという方法もとられるが、表示面がラベルの厚さだけ盛り上がり、再生や追記の際に光記録媒体の傷心や面ブレ等を招きやすく、ラベルをはがす際に、保護層がラベルと共にはがれ、ディスクそのものを損いやすいという問題が生じる。

【0005】 上記課題を解決する手法として、表面に親水性樹脂からなる印刷層を設ける方法(特開平6-60432号公報)、表面保護層に有機または無機のフィラーを含有させてインク定着性を改良する方法(特開平7-169700号公報)が提案されている。一方、一般に光反射層としては、光吸収層に用いられる特定の有機色素とのマッチングや使用するレーザー光に対して高反射率を有する材質として金が用いられている。上記の方法ではインクの定着性については改善されたものの印刷受容層表面が金色になるため、印字した絵柄、特に黄色部分が鮮明に見えないという別の問題が生じている。

【0006】 また、有機または無機のフィラーを含有させる方法では、光反射層の色ばかりではなく、フィラーの色も印字を不鮮明にしていた。印刷表面の色を改善する手法としては保護層と印刷受容層との間にチタン白などの白色顔料層を設ける方法が考えられるが、白色顔料層を設けてもフィラーに起因する色の問題は解決できず、また、顔料の粒子が固いため、表面にペン先の固い筆記具で書き込んだときに記録層を傷つけるおそれがあった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記従来の問題点を解決し、保護層または印刷層の表面に一定の文字や図柄を容易かつ色彩鮮明に形成できる光記録媒体を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、透明基板上に、少なくとも光吸収層、光反射層、さらに保護層および／または印刷受容層を順次積層した光記録媒体におい

て、該保護層または印刷受容層が、

- a) 親水性かつ非水溶性の粒子であって、モース硬度が3以下の粒子を含有し、
 - b) 表面の算術平均粗度R_aが0.3～2.0μmであり、
 - c) 表面の色度がL a b空間において、b値が+5～-5である、
- ことを特徴とする光記録媒体およびその製造方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の光記録媒体を詳細に説明する。本発明に用いられる透明基板としては、情報の書き込み、読み出しに用いる光に対して透明であればよく、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、非晶質ポリオレフィンなどのプラスチックまたはガラス等が挙げられるが、これらに限られるわけではない。このような透明基板の表面には、スパイラル状の案内溝、または他の形状によるトラッキングガイドを設けておいてもよい。

【0010】光吸収層を形成する材質としては、好ましくは有機色素が用いられる。例えば、シアニン系色素、スクアリリウム系色素、クロコニウム系色素、アズレニウム系色素、トリアリールアミン系色素、アントラキノ系色素、含金属アゾ色素、ジチオール金属錯塩系色素、インドアニリン金属錯体色素、フクロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、分子間型電荷移動色素などが好適に用いられる。これらの色素は、それぞれ単独あるいは混合して、さらには必要に応じて劣化防止剤、バインダーなどを添加した形で用いてもよい。このような有機色素を含有する光吸収層の形成法としては、有機色素などを有機溶媒に溶解して前記透明基板上にスピンコートする方法が好ましく用いられるが、フクロシアニン系色素のように昇華性を有する色素については蒸着法を用いることもできる。

【0011】また、光吸収層として、無機系薄膜であるGeSbTe、TeSeなどのカルコゲナイド系合金薄膜等を用いた相変化型のもの及びTbFeCoなどの希土類-遷移金属合金薄膜等を用いた光磁気記録型のもの等を使用する事もできる。光吸収層の膜厚は、通常10nm～5μm、好ましくは70nm～3μm程度とするのが好適である。

【0012】光反射層としては、使用するレーザー光に対して高反射率を有する材質より形成され、表面白色度の点から好適には銀、白金、アルミニウムなどの金属あるいはこれの合金が用いられる。銀、白金、アルミニウムを使用すると、印刷受容層表面の白色度が増し、印字した文字や絵柄が鮮明に見えるため好ましい。さらに、高反射率、耐候性およびコストの点から、銀または銀を主とする合金がもっとも好ましい。銀合金としては銀に10%以下の銅、金、白金族金属を含有する合金が例示

できる。光反射層は、スパッタリング法、真空蒸着法などにより形成され、50～150nmの膜厚の薄膜をするのが好適である。

【0013】また、基板、光吸収層および光反射層の間には、必要に応じて誘電体層や有機高分子層などを設けてもよい。保護層は、通常、重合してポリマーとなりうる有機化合物のモノマーおよびポリマーを塗布後架橋反応させることにより設けられる。材質としては紫外線硬化樹脂が望ましいが、必ずしもこれに限られず、熱、空気中の水分、その他の要因で架橋するものであってもよい。また必要に応じ劣化防止剤、希釈剤、可塑剤などの添加物が含まれていてもよい。保護層の材質は有機化合物に限らず、形成手段も塗布以外のスパッタ法、蒸着法など公知の手段を適用できる。このような保護層は、材質の異なる複数の層からなるものであっても構わない。また保護層は、後述するような印刷受容層を兼ねていてもよい。

【0014】印刷受容層、または印刷受容層を兼ねた保護層（以下、両者を併せて印刷受容層と呼ぶ）は、親水性かつ非水溶性の粒子であって、モース硬度3以下の粒子を含有する。このような親水性の粒子を含む印刷受容層は特に水性インクの定着性向上に効果を示す。すなわち水性インクの乾燥を早くし、かつ印刷されたインクの耐水性を向上させる。これは、水性インクに含まれる水分が、親水性の粒子に吸収されるためである。

【0015】なお、本発明では親水性とは水分を吸収することができる性質であり、粒子表面の官能基等に拘泥されない。また、インクのにじみを抑え、媒体に耐水性を持たせるためには、粒子は非水溶性である必要がある。具体的には、常温の水で10分間抽出したときの減量が5重量%以下であるのが好ましい。

【0016】また、該粒子はモース硬度が3以下である必要である。モース硬度が3を越えると表面に筆記を行う場合、筆圧によって反射層や記録層に影響を与え、記録再生時のエラーの原因となるおそれがある。モース硬度が3以下の粒子には適度な柔らかさがあるため、これを含んだ印刷受容層は筆圧による衝撃を吸収するので、下層に与える影響が少ない。

【0017】上記の性質を備えた粒子としてプロテイン、リグニン、セルロースの粒子などが例示できる。これらの成分は単離されている必要はなく、具体的には樹皮を粉碎して得られるリグニン-セルロースの粒子、動物皮革を粉碎して得られるプロテイン粒子、綿糸を粉碎して得られるセルロース粒子、絹糸を粉碎して得られるプロテイン粒子が例示できる。

【0018】これらの粒子のうち、白色以外のものは、補色の顔料を添加するなどにより、光記録媒体としたときの表面の色度を調整する必要がある。このような粒子として特に好ましいものとして絹糸を粉碎して微粉化した粒子がある。特に絹98%以上で、比重1.3～1.

10

20

30

40

50

4、かさ比重0.2~0.4のものが好ましい。

【0019】絹糸の微粉末を用いた場合、インクの定着性を改善するだけでなく、表面の白度を高める、すなわち、Lab色空間のa値、b値を0に近づけるという効果も同時に達成できる。また、インクの付きを良好にするため、また印刷によって記録層などに影響を及ぼさないために、該粒子の粒径は100 μ m以下で、粒度が揃っているのが好ましい。より好ましくは平均粒径30 μ m以下である。

【0020】粒子径は光学顕微鏡により目視で測定できる。また、簡便な方法として適度の大きさのふるいを用いる方法や、スラリーにして適度の大きさのフィルターを濾過することにより粒径を揃えることができる。さらに該粒子は印刷受容層の10~70重量%含まれるのが好ましい。10%以下では、シルクプロテイン粒子含有の効果が得られず、70%以上では、樹脂が粒子を抱え込みきれず、粒子の脱落が起こる。もっとも好ましいのは25~55重量%の範囲である。

【0021】また印刷受容層は、表面の算術平均粒度Raが0.3~2.0 μ mである。表面粗度の非常に小さいつるつるの表面より、表面粗度がある程度大きい表面のほうが表面積が大きいため、印刷適性のよい表面の場合はさらに印刷がしやすくなるのである。逆に、粗度が大きすぎるとインクとの接触面積が小さくなり、カスレが生じる。従って、表面粗度は0.3~2.0 μ mである。

【0022】さらに、印刷受容層は、表面の色度がLab空間においてb値が-5~+5である。この場合、常法により表示を行なうと所期の色彩効果が損われることなく発現される。Lab色空間において、b値は黄(+)~青色(-)の強さを表す。特にb値が-5~+5の範囲外の場合、保護層表面の地色がこれら特定の色に強くなりすぎ、多色印刷を行ったときに本来の色彩効果が得られなくなる。

【0023】前述のように、反射層に特定の色調を持たない材質のもの、例えば銀を50%以上含む金属または合金を使うとより効果が高まる。また、保護層を光に対して不透明なものとするれば、反射層など下層の色調の影響を受けにくくなるので好ましい。印刷受容層に粒子を含めると、印刷受容層樹脂と粒子の屈折率の違いから光が透過しにくくなり、かつ、表面が粗面化されることで光が乱反射するため、不透明性が高まり好ましい。

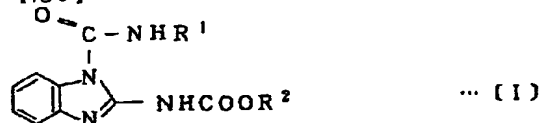
【0024】また、反射層の色調を打ち消すために、色素やイオンなどの着色物質を添加し、補色となる色を持たせてもよい。印刷受容層の形成は、前述の粒子を含む紫外線硬化樹脂を塗布後硬化させてもよいし、樹脂および粒子を溶剤に溶かし、塗布後乾燥させてもよい。また、印刷受容層には目的に応じて各種の添加剤を加えても良い。例えば、光重合開始剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、湿潤剤、消泡剤、表面張力調整剤などが含まれて

も良い。

【0025】印刷受容層に含有させる粒子のうち、好ましいものが動物性タンパク質である絹糸であるため、保護層または印刷受容層に、ベンズイミダゾール系化合物、チオファーネートメチル系化合物、ジオキソイミダゾリジン系化合物またはイソチアゾロン系化合物などの防かび剤を含有させることが好ましい。具体的には、防かび剤として、下記一般式【I】

【0026】

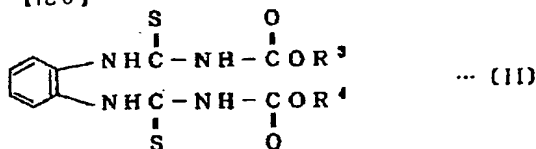
【化5】



【0027】(式中、R¹は置換基を有していてもよいC₁~C₄のアルキル基、R²はC₁~C₄の直鎖状または分岐状のアルキル基を示す。)で表わされるベンズイミダゾール系化合物、下記一般式【II】

【0028】

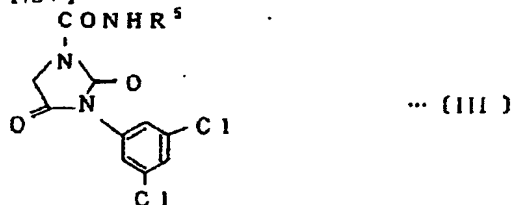
【化6】



【0029】(式中、R³およびR⁴はC₁~C₄の直鎖状または分岐状のアルキル基を示す。)で表わされるチオファーネート系化合物、または、下記一般式【III】

【0030】

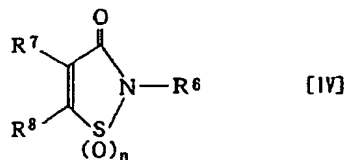
【化7】



【0031】(式中、R⁵はC₁~C₄の直鎖状ないし分岐状のアルキル基を示す。)で表わされるジオキソイミダゾリジン系化合物、または、下記一般式【IV】

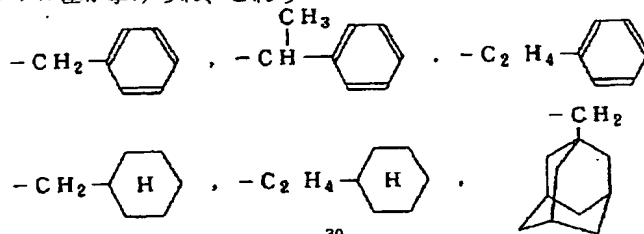
【0032】

【化8】



【0033】(式中、 R^6 は水素原子、置換されていてもよい $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよい多環炭素環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、置換されていてもよいスルホニルアミノカルボニル基を示し、 R^7 は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、直鎖状ないし分岐状の $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を示し、 R^8 は水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキルチオ基、置換されていてもよいヘテロ環チオ基、置換されていてもよいアリールチオ基、置換されていてもよいアルキルカルボニル基、置換されていてもよいアリールカルボニル基、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、置換されていてもよいアリールオキシカルボニル基を示す。 R^7 、 R^8 は環化して5~7員環の炭素環を示してもよい。 n は0~2の整数を示す。)で表わされるイソチアゾロン系化合物などが例示でき、これらを単独で、または数種混合して使用することができる。

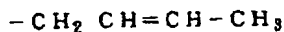
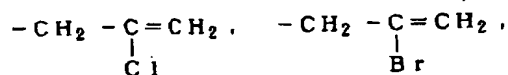
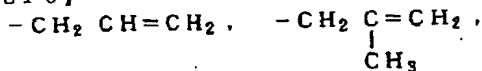
【0034】上記一般式【I】のベンズイミダゾール系化合物において、 R^1 で表わされる置換されていてもよい $C_1 \sim C_4$ のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基が挙げられ、これら



【0037】等の置換されていてもよい $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル基；

【0038】

【化10】



はシアノ基、メチルチオ基、メトキシ基、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。これらのアルキル基の中では特に n -ブチル基が好適に用いられる。一般式

【I】、【II】、【III】において、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基等の直鎖状ないし分岐状の $C_1 \sim C_4$ のアルキル基が挙げられ、この中で特にメチル基が好適に用いられる。

【0035】上記一般式【IV】のイソチアゾロン系化合物において、 R^6 としては、水素原子；メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $-C_5H_{11}(n)$ 、 $-C_6H_{13}(n)$ 、 $-C_7H_{15}(n)$ 、 $-C_8H_{17}(n)$ 、 $-C_{10}H_{21}(n)$ 、 $-C_{12}H_{25}(n)$ 、 $-C_2H_4OCH_3$ 、 $-C_2H_4OC_2H_5$ 、 $-C_2H_4COCH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_2COCH_3$ 、 $-C_2H_4COC_2H_5$ 、 $-C_2H_4OCOCH_3$ 、 $-C_2H_4OCOC_2H_5$ 、 $-C_2H_4COOCH_3$ 、 $-C_2H_4COOC_2H_5$ 、

【0036】

【化9】

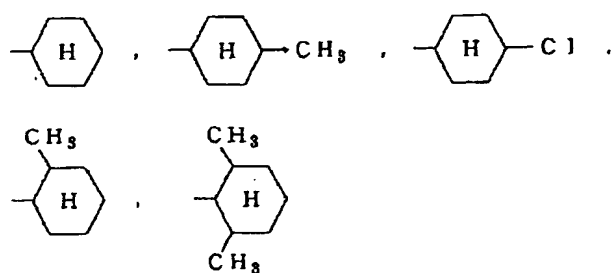
【0039】等の置換されていてもよいアルケニル基；

【0040】

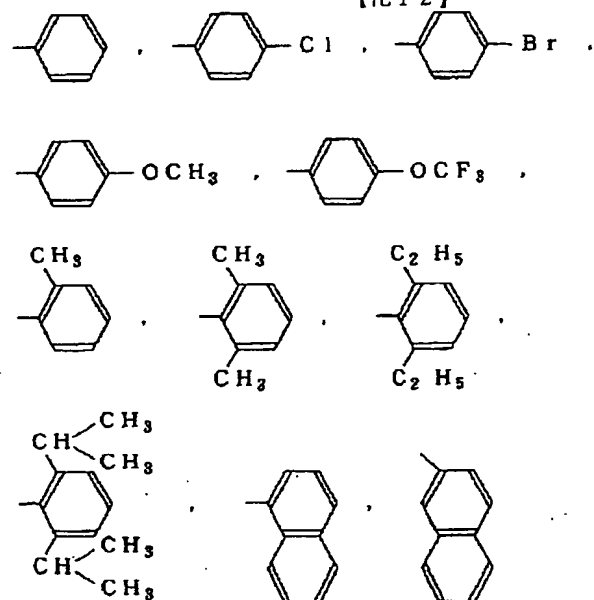
【化11】

11

12



【0041】等の置換されていてもよいシクロアルキル 10 【0042】
基； 【化12】



【0043】等の置換されていてもよいアリール基；

30

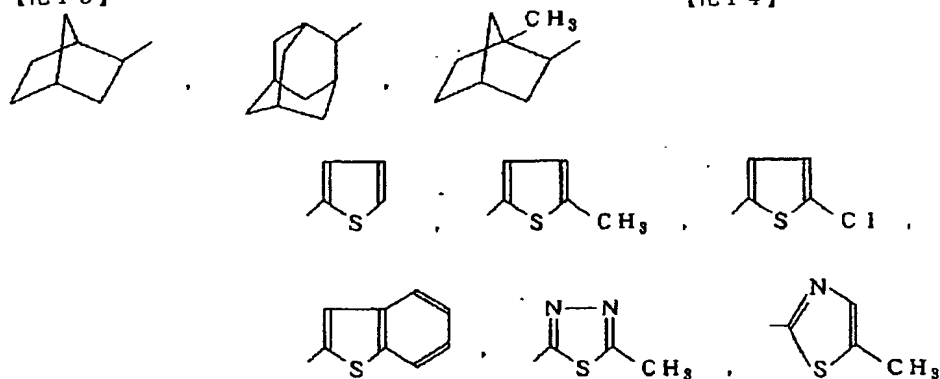
【0045】等の置換されていてもよい多環炭素環；

【0044】

【0046】

【化13】

【化14】



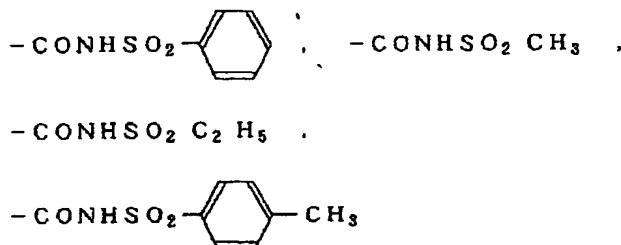
【0047】等の置換されていてもよいヘテロ芳香環；

【化15】

【0048】

13

14

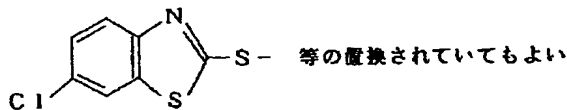
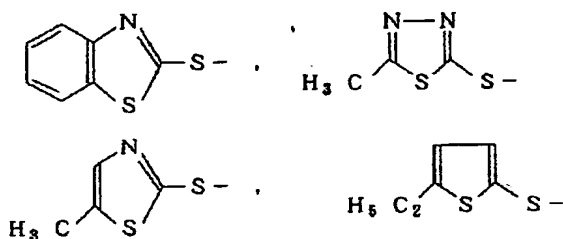


【0049】等の置換されていてもよいスルフォニルアミノカルボニル基が例示できる。R⁷としては、水素原子；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子のハロゲン原子；シアノ基；メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等の直鎖状ないし分岐状のC₁～C₄のアルキル基が例示できる。R⁸としては、水

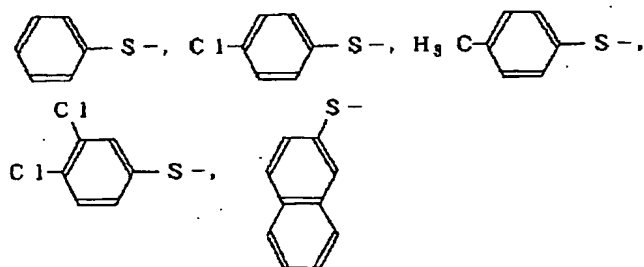
素原子；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子のハロゲン原子；メチルチオ基、エチルチオ基、メトキシメチルチオ基、ベンジルチオ基、フェネチルチオ基等の置換されていてもよいアルキルチオ基；

【0050】

【化16】



ヘテロ環チオ基：

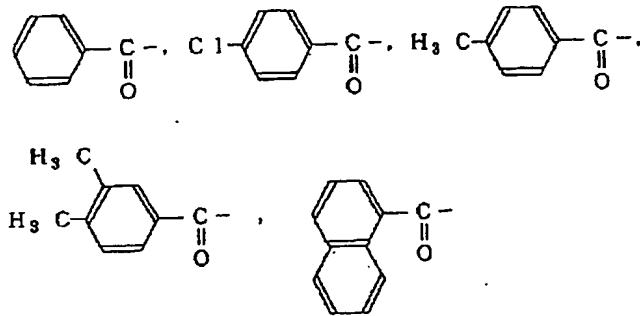


【0051】等の置換されていてもよいアリールチオ基；アセチル基、プロピオニル基、メトキシエチルカルボニル基、ベンジルカルボニル基、フェネチルカルボニル基、ヒドロキシエチルカルボニル基、シアノエチルカ

ルボニル基等の置換されていてもよいアルキルカルボニル基；

【0052】

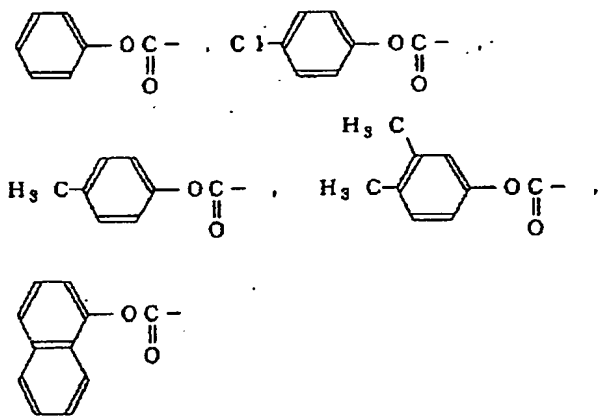
【化17】



【0053】等の置換されていてもよいアリールカルボニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、メトキシエトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、フェネチルオキシカルボニル基等の置換されていてもよいアルコキシカルボニル基；

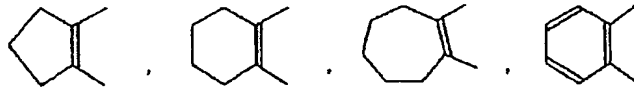
【0054】

【化18】



20

30



【0057】等の5～7員の炭素環を示してもよい。保護層または印刷受容層に添加される防かび剤の量は、保護層または印刷受容層重量に対して、通常、0.01wt%以上、好ましくは、0.02～0.06wt%である。これらの化合物のかびに対する最小生育阻止濃度(MIC)は、5～20ppm程度であるが、保護層または印刷受容層に対してはより多量の添加が必要である。

【0058】添加量が少なすぎるとかびの菌糸に対する育成阻止能力が低くなる。多すぎると保護層または印刷受容層を形成する樹脂に溶解しなくなるため、局在化した防かび剤が光学記録媒体の諸特性に影響を及ぼし、いずれも好ましくない。なお、該化合物群が保護層または

40

50

【0055】等の置換されていてもよいアリールオキシカルボニル基等があげられる。また、R⁷とR⁸は環化して、

【0056】

【化19】

印刷受容層の表面に添加されている場合は、保護層または印刷受容層の内部に添加されている場合に対して、より少量で同程度の防かび効果を得ることができる。

【0059】保護層と印刷受容層との間には、必要に応じて第二の保護層、接着層、色素拡散防止層、弾性層などの中間層を有していても良い。また、本発明のような印刷受容層は、全面にまたは部分的に設けられていても良い。印刷受容層の厚さは、印刷性、保護膜としての機能、製造のしやすさやコストなどを考慮して決められるが、おおよそ4～20μm程度が好ましく、より好ましくは5～15μm程度である。

【0060】以下に、紫外線硬化樹脂を用いて印刷受容層を形成する例について説明する。以下の各成分、

- a) アクリル系アクリレートオリゴマーを含む樹脂オリゴマー成分、
- b) 樹脂モノマー成分、
- c) 絹糸を粉碎して微粉化した粒子、
- d) 光重合開始剤、

の混合物を塗布後、光重合させて印刷受容層とする。このとき、樹脂オリゴマーや樹脂モノマーを種々選ぶことによって、様々な特性の印刷受容層を得ることができる。

【0061】樹脂オリゴマーの種類と量により、硬度、密着性、耐水性、耐湿性などが変化する。また、樹脂モノマーの種類と量により、粘度、硬度などが変化する。アクリル系アクリレートとともに用いる樹脂オリゴマーとしては様々なものを用いることができる。

【0062】ウレタン系オリゴマーとしては、ヘキサメチレンジイソシアネートと1, 6-ヘキサジオールからなるポリウレタンと2-ヒドロキシエチルアクリレートとの反応物や、アジピン酸と1, 6-ヘキサジオールからなるポリエステルジオールとトリレンジイソシアネートとを反応させたジイソシアネートオリゴマーに2-ヒドロキシエチルアクリレートを反応させたもの、などが挙げられる。

【0063】エステル系オリゴマーとしては、無水フタル酸とプロピレンオキシドの開環重合物からなるポリエステルジオールとアクリル酸とのエステルや、アジピン酸と1, 6-ヘキサジオールからなるポリエステルジオールとアクリル酸とのエステル、トリメリット酸とジエチレングリコールとの反応物からなるトリオールとアクリル酸とのエステル、 δ -バレロラクトンの開環重合物とアクリル酸のエステル、などが挙げられる。エーテル系オリゴマーとしては、ポリプロピレングリコールとアクリル酸とのエステルなどを用いることができる。樹脂モノマー、光重合開始剤としては紫外線硬化樹脂に用いられる公知のものならば何でも用いることができる。

【0064】具体的には、樹脂モノマーとしては、テトラヒドロフルフリルアクリレート（エーテル系モノマー）、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート（脂肪族鎖式モノマー）、トリシクロデカンアクリレート（脂肪族環式モノマー）、ヒドロキシプロピルアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられ、光重合開始剤としては、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 4-ジエチルチオキサントンなどが挙げられる。

【0065】本発明の光記録媒体に使用されるインク

は、水性インク、油性インク、紫外線硬化インク等どのようなものでも構わない。水性インクとしてはアニオン系インク、カチオン性インク、ノニオン性インクなどがある。印刷受容層に文字等を印刷する場合、筆記やスクリーン印刷等によることも出来るが、特にインクジェットプリンターで印刷するのが良い。インクジェットプリンターは、周知の通り、コンピューターで作成した印刷文字や印刷図柄を繰り返し印刷することが可能であり、光記録媒体に一定の文字や図柄を印刷するのに適している。また、印刷に際して打撃等の機械的な衝撃や印刷インクの定着のための熱等を加える必要がないため、光記録媒体に損傷を与えることもない。同様に、ノズル部分をヒーター加熱するバブルジェット方式により、インク粒子を作成し印刷する、バブルジェット方式にも適応できる。また、感熱溶融転写式プリンターでも良好に印刷できる。

【0066】

【実施例】以下に実施例、比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【実施例1】透明基板として、記録可能コンパクトディスク用に周期的に蛇行したトラッキング溝を設けた直径120mm、厚さ1.2mmのポリカーボネート基板を用いた。光吸収層は、含金属アゾ色素を2.4重量%の濃度でメチルセロソルブに溶解して濾過した後、前記基板上にスピンコート法により成膜した。色素塗布の後、色素層中の溶媒を完全に蒸発させるために100℃のオーブン中で20分間乾燥を行った。

【0067】次いで、光吸収層の上に光反射層として、平均厚さ80nmの銀膜を、アルゴンガシ中でのDCマグネトロンスパッタ法により形成した。さらに光反射層の上に紫外線硬化剤SD-318（大日本インキ化学（株）製）をスピンコート法により5 μ mの厚さで塗布し、紫外線照射装置で紫外線を照射して硬化させて、保護層を形成した。

【0068】その上に、表-1の実施例1に示した組成の塗布液をスクリーン印刷により塗布し、紫外線照射装置で240mJ/cm²の強さの紫外線を照射して印刷受容層を作製した。使用した親水性粒子は、絹糸を粉碎し、微粉化したもので、平均粒径5 μ mである（出光石油化学（株）製）。この粒子を常温の水で10分間抽出したときの減量は5重量%以下であった。また印刷受容層の厚さは10 μ mであった。

【0069】得られた光記録媒体の表面粗度（Ra）は1.20 μ mであり、また、上記光記録媒体を、測色色差計ND-1001DP（日本電色工業社製）を用いて、その色度を測定したところ、色差Lab値はL値77.2、a値-5.8、b値2.7であった。次に、バブルジェット方式およびビエゾ方式のCD-ROMプリンターでカラー印刷を行った所、色のにじみが少ない等

の印刷性にすぐれ、印刷インキの乾燥性が早くしかも印字したカラー印刷物の色彩鮮明性も優れていた。

【0070】高湿下（25℃，85%RH）の保存性試験において、色のにじみは極めて少なく、インクジェット方式のカラー印刷画像の保存性は優れていた。一方、感熱溶融方式のCD-ROMプリンターである「Perfect Image CD-R Printer」（RIMAGE製）でモノクロ画像を印刷した結果、色のかすれも極めて少なく、シャープな画像／文字印刷物が得られた。

【0071】また、得られた光ディスクの表面に対して、下記2種の記録液を用いてインクジェット記録によりフルカラー画像を形成し、記録画像の特性評価を行った。インクジェットプリンターは、バブルジェット方式のプリンターとしてエキスパートネマティックスのCD-ROMプリンターCP-1000を使用、また、ピエゾ方式のプリンターとしてオリエント測器コンピュータ社製のCD-ROMプリンターORP-C800を使用した。

【0072】得られた画像についての評価結果を表-1に示す。なお、記録画像の特性評価は、下記の基準に基づき実施した。

1) 印刷性は、得られた画像の鮮明（色にじみ）さを目視により比較し、次の基準に従いランク分けした。

◎：非常に鮮明である。

○：鮮明である。

△：ほぼ鮮明である。

×：画像にかすれ、はじきが見られたり、画像がうすい。

【0073】2) インキの乾燥性は、印刷してから5分後に、画像に再生紙を当てた時のインクの転写性の程度を次の基準でランク付けした。

○：再生紙への汚れほとんど見られない。

△：再生紙への汚れ見られる。

×：再生紙への汚れひどく見られる。

【0074】3) 色彩鮮明性は、カラー画像のうち、下地の影響を受けやすいYellow色の色鮮明性を目視により比較し、次の基準に従いランク分けした。

◎：Yellow色部分非常に識別できる。

○：Yellow色部分識別可能

△：Yellow色部分が認識しにくい。

×：Yellow色部分識別できない。

【0075】【実施例2～10】表-1の実施例7～9に示した組成の印刷受容層塗布液を使用して、実施例1と同様にディスクを作成し、同様に試験を行った。その結果を表-2に示した。実施例1と同様、いずれもインクジェット方式のカラー印刷物の色彩鮮明性が優れ、高温下の画像保存性も良好であった。また、感熱溶融方式のシャープな文字／画像印刷物を得た。

【0076】表-1の実施例2～6、10においては、

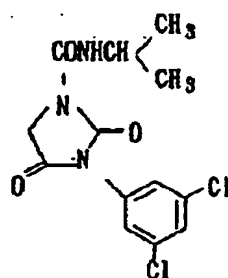
下記に示す組成の防かび剤を含有する印刷受容層塗布液を使用して、実施例1と同様にディスクを作成し、同様な試験を行った結果を表-2に示した。実施例1と同様、いずれもインクジェット方式のカラー印刷物の色彩鮮明性に優れ、高湿下の画像保存性も良好であった。また感熱溶融方式のシャープな文字／画像印刷物を得た。一方、防かび性試験を行なった所、いずれの結果も＋のレベルにあり、防かび剤配合により、かびの菌糸に対して生育阻止効果を確認した。

10 防かび剤の構造

実施例2 化合物(A)

【0077】

【化20】

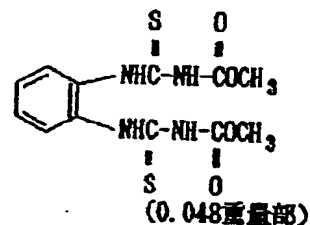


(0.145重量部)

【0078】実施例3 化合物(B)

【0079】

【化21】

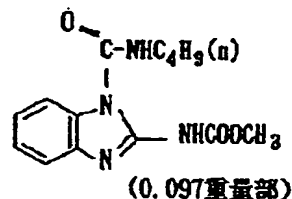


(0.048重量部)

【0080】実施例4 化合物(C)

【0081】

【化22】

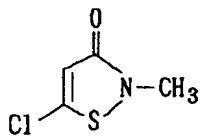


(0.097重量部)

【0082】実施例5 化合物(D)

【0083】

【化23】

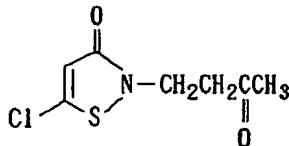


(0.0387重量部)

【0084】実施例6 化合物(E)

【0085】

【化24】

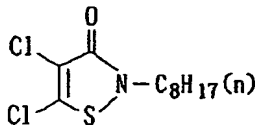


(0.0252重量部)

【0086】実施例10 化合物(F)

【0087】

【化25】



(0.0391重量部)

【0088】＜防かび性試験方法＞まず、ポテトデキストロース寒天培地（ニッスイ）のプレートを作成し、上記で作成した記録可能なコンパクトディスクを20×20mmに切断して培地上に置いた。標準防かびテストで

表 - 1

	樹脂オリゴマー (重量%)	樹脂モノマー (重量%)	粒子 (重量%)	光増感剤 (重量%)	消泡剤 (重量%)	防かび剤 (重量%)
実施例1	アクリル系アクリレート (7.0~12.0) ウレタン系オリゴマー (5.0~9.0)	メタクリレート系アクリレート (16.0~22.0) 1,6-ヘキサンジオールアクリレート (7.0~11.0) トリシロキサンアクリレート (5.0~9.0)	絹糸微粉末 (40.0~44.0)	(3~5)	(3~5)	-
" 2	アクリル系アクリレート (7.0~12.0) ウレタン系オリゴマー (5.0~9.0)	メタクリレート系アクリレート (16.0~22.0) 1,6-ヘキサンジオールアクリレート (7.0~11.0) トリシロキサンアクリレート (5.0~9.0)	絹糸微粉末 (40.0~44.0)	(3~5)	(3~5)	化合物A
" 3	アクリル系アクリレート (7.0~12.0) ウレタン系オリゴマー (5.0~9.0)	メタクリレート系アクリレート (16.0~22.0) 1,6-ヘキサンジオールアクリレート (7.0~11.0) トリシロキサンアクリレート (5.0~9.0)	絹糸微粉末 (38.0~42.0)	(3~5)	(3~5)	化合物B
" 4	アクリル系アクリレート (7.0~12.0) ウレタン系オリゴマー (5.0~9.0)	メタクリレート系アクリレート (16.0~22.0) 1,6-ヘキサンジオールアクリレート (7.0~11.0) トリシロキサンアクリレート (5.0~9.0)	絹糸微粉末 (42.0~44.0)	(2~4)	(3~5)	化合物C
" 5	アクリル系アクリレート (7.0~12.0) ウレタン系オリゴマー (5.0~9.0)	メタクリレート系アクリレート (16.0~22.0) 1,6-ヘキサンジオールアクリレート (7.0~11.0) トリシロキサンアクリレート (5.0~5.9)	絹糸微粉末 (40.0~44.0)	(2~4)	(3~5)	化合物D
" 6	アクリル系アクリレート (7.0~12.0) ウレタン系オリゴマー (5.0~9.0)	メタクリレート系アクリレート (16.0~22.0) 1,6-ヘキサンジオールアクリレート (7.0~11.0) トリシロキサンアクリレート (5.0~5.9)	絹糸微粉末 (42.0~44.0)	(3~5)	(3~5)	化合物E
" 7	アクリル系アクリレート (12.0~16.0)	メタクリレート系アクリレート (35.0~40.0)	絹糸微粉末 (38.0~42.0)	(3~5)	(3~5)	-

【0092】

【表2】

用いられるかびの中から選定した空中浮遊菌種（表-3に示す）とをシート及び培地上に接種した。その後、温度30℃で10日間培養し、印刷受容層の防かび性を調べた。防かび性は、培地からシートへのかびの進入を実体顕微鏡で観察し、下記の評価基準で判定した。

【0089】その結果は、防かび剤添加物は、いずれも＋～－レベルにあり、防かび剤配合により、かびの菌糸に対して生育阻止効果を確認した。

評価基準

- 10
- +++ シート上で胞子の形成が見られる。
 - ++ シート上に中程度の菌糸の生育が見られる。
 - ＋ シート上に貧弱な菌糸の生育が見られる。
 - － 菌糸の生育が見られない。

【0090】〔比較例1〕光反射層がAu膜であること以外は実施例1と同様にしてディスクを作成し、同様に試験を行なった。その結果を表-1に示した。Au反射層の金色の影響で、特に黄色、色彩鮮明性に劣るものであった。

- 20
- 〔比較例2～4〕表-1の比較例2～4に示した組成の印刷受容層塗布液を使用して、実施例1と同様にディスクを作成し、同様に試験を行なった。その結果を表-1に示した。比較例2、3は、インクジェット方式で色にじみ性が劣り、インクの乾燥性もやや遅いレベルにあることを確認した。比較例4はインクジェット方式で全く印字できない結果が得られた。

【0091】

【表1】

表 - 1 (つづき)

	樹脂オリゴマー (重量%)	樹脂モノマー (重量%)	粒 子 (重量%)	光開始剤 (重量%)	清泡剤 (重量%)	防かび剤 (重量%)
実施例 8	アクリル系アクリレート (7.0~12.0) エステル系オリゴマー (5.0~9.0)	テトラフルフルリルアクリレート (16.0~20.0) 1,6-ヘキサンジオールアクリレート (6.0~10.0) トリシロキシカンアクリレート (5.0~9.0)	絹糸微粉末 (42.0~46.0)	(2~4)	(3~5)	-
" 9	アクリル系アクリレート (12.0~16.0) エステル系アクリレート (12.0~16.0)	1,6-ヘキサンジオールアクリレート (5.0~9.0) トリシロキシカンアクリレート (8.0~12.0)	絹糸微粉末 (38.0~42.0)	(3~5)	(4~6)	-
" 10	アクリル系アクリレート (7.0~12.0) ウレタン系オリゴマー (5.0~9.0)	テトラフルフルリルアクリレート (16.0~20.0) 1,6-ヘキサンジオールアクリレート (7.0~11.0) トリシロキシカンアクリレート (5.0~9.0)	絹糸微粉末 (40.0~44.0)	(3~5)	(3~5)	化合物F
比較例 1	アクリル系アクリレート (7.0~12.0) ウレタン系オリゴマー (5.0~9.0)	テトラフルフルリルアクリレート (16.0~22.0) 1,6-ヘキサンジオールアクリレート (7.0~11.0) トリシロキシカンアクリレート (5.0~9.0)	絹糸微粉末 (40.0~44.0)	(3~5)	(3~5)	-
" 2	アクリル系アクリレート (7.0~12.0) ウレタン系オリゴマー (5.0~9.0)	テトラフルフルリルアクリレート (16.0~20.0) 1,6-ヘキサンジオールアクリレート (7.0~11.0) トリシロキシカンアクリレート (5.0~9.0)	牛皮プロテイン (40.0~44.0)	(3~5)	(3~5)	-
" 3	アクリル系アクリレート (12.0~16.0)	テトラフルフルリルアクリレート (35.0~40.0)	牛皮プロテイン (38.0~42.0)	(3~5)	(3~5)	-
" 4	アクリル系アクリレート (10.0~18.0) ウレタン系オリゴマー (7.5~12.0)	テトラフルフルリルアクリレート (24.0~30.0) 1,6-ヘキサンジオールアクリレート (10.5~16.0) トリシロキシカンアクリレート (7.5~13.0)	SiO ₂ 粒子 (10)	(3~5)	(3~5)	-

20

【0093】

【表3】

表 - 2

	表面粗度 (μm)	色 度			BLER (cps)		CD-ROMプリンター (バブルジェット方式)			CD-ROMプリンター (ビエソ方式)		
		L値	a値	b値	筆記前	筆記後	印刷性 (色ムラ)	インキの 乾燥性	色 彩 鮮明性	印刷性 (色ムラ)	インキの 乾燥性	色 彩 鮮明性
実施例 1	1.20	77.2	-5.8	2.7	1	2	◎	○	◎	◎	○	◎
2	1.24	77.4	-5.7	2.5	1	3	◎	○	◎	◎	○	◎
3	1.22	77.5	-5.2	2.4	2	3	◎	○	◎	◎	○	◎
4	1.22	77.7	-5.3	2.8	1	2	◎	○	◎	◎	○	◎
5	1.23	77.1	-5.5	2.2	1	3	◎	○	◎	◎	○	◎
6	1.24	77.0	-5.5	2.6	1	3	◎	○	◎	◎	○	◎
7	1.21	77.3	-5.2	2.9	2	3	◎	○	◎	◎	○	◎
8	1.20	77.5	-5.4	2.5	1	2	◎	○	◎	◎	○	◎
9	1.20	77.2	-5.5	2.8	1	3	◎	○	◎	◎	○	◎
10	1.24	77.3	-5.6	2.3	1	3	◎	○	◎	◎	○	◎
比較例 1	1.22	60.4	0.8	28.7	1	4	○	○	×	○	○	×
2	1.24	74.3	-7.7	5.3	1	3	△	○	○	△	△	○
3	1.14	72.0	-5.2	8.2	2	4	△	○	○	△	○	○
4	0.72	67.0	-7.2	4.7	1	94	×	×	測定不能	×	×	測定不能

【0094】

【表4】

表-3 かびの種類

No.	菌 種
1	<i>Penicillium citrinum</i> S. MC2 1534
2	<i>Aspergillus ferreus</i> S. MC2 2671
3	<i>Trichoderma Koningii</i> S
4	<i>Fusarium roseum</i> S
5	<i>Cladosporium</i> sp. MCI 2806

【0095】

【発明の効果】本発明によれば、光記録媒体の表面が、算術平均粗度Raが0.3～2.0μmの範囲にあり、しかもLab色空間においてa値、b値が-5～+5の

10 範囲にあるので、表面印刷性に優れ、しかも特定の色調を帯びていないので、この表面に種々の色彩の表示を行なっても、その色彩効果が損なわれない。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

A01N 47/38

識別記号

FI

A01N 47/38

B

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.